

2-е начало термодинамики

Циклические процессы и энтропия



1. Энтропия как функция состояния. Ее свойства.

Отношение количества теплоты δQ , переданного системе при любом элементарном процессе, к температуре при которой этот процесс произошел, называется приведенным количеством теплоты:

$$\frac{\delta Q}{T}.$$

Свойства приведенного количества теплоты, полученные опытным путем:

Для произвольного обратимого процесса 1-2 приведенное количество теплоты, сообщаемое системе $\int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$

не зависит от характера процесса, а для кругового процесса эта величина равна $\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$.

Отсюда следует, что в случае обратимого процесса величина $\frac{\delta Q}{T}$ является полным дифференциалом некоторой функции S , которая является функцией состояния системы.

$$dS_{\text{обр}} = \frac{\delta Q}{T} \quad (1)$$

Энтропией системы S называется функция состояния, полный дифференциал которой при обратимых процессах равен приведенному количеству теплоты

$$dS_{\text{обр}} = \frac{\delta Q}{T} \quad (1)$$

Из (1) видно, что dS и δQ имеют одинаковые знаки, т.е. при нагревании, например, $\delta Q > 0$ и энтропия возрастает.

Свойства

1) Энтропия: функция состояния системы. При равновесном термодинамическом процессе изменение энтропии

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$$

Это физическая характеристика системы как целого (как и внутренняя энергия). Значение энтропии определяется только значениями макропараметров.

2) Энтропия – аддитивная величина:

$$S = \sum_{i=1}^n S_i$$

3) Энтропия определяется с точностью до произвольной постоянной, как и внутренняя энергия. Т.е. начало ее отсчета выбирается произвольно.

4) При равновесных адиабатических процессах энтропия системы остается постоя

$$dS_{\text{адиаб}} = \frac{\delta Q}{T} \equiv 0, \quad S_{\text{адиаб}} = \text{const.}$$

5)* Для необратимых процессов $dS > dS_{\text{обр}}$, т.е. $dS > \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{\text{обр}}$ --

-- приращение энтропии для необратимых процессов всегда больше, чем для обратимых процессов при той же температуре.

6)* При $T \rightarrow 0, S \rightarrow S_{\min} = 0$.

(Пункты 5)* и 6)* будут объяснены в разделе « Статистический смысл энтропии»).

Из (1) следует, что первое начало термодинамики для обратимых процессов через энтропию можно записать так:

$$\delta Q = T dS$$

2. Второе начало термодинамики. (закон возрастания энтропии)

Система в т.-д. считается замкнутой, если через ее границы не переносятся энергия, импульс, масса и заряд.

Формулировка 2-го начала термодинамики:

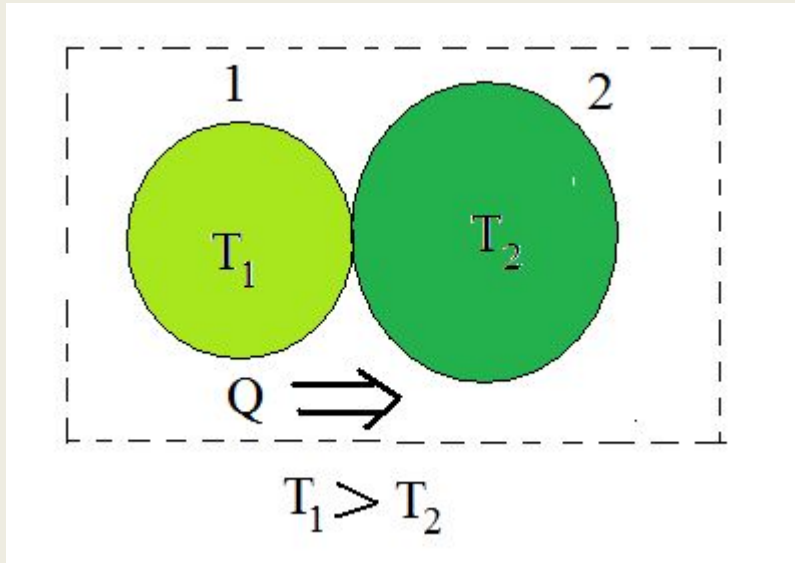
Энтропия замкнутой системы не может уменьшаться: она возрастает при необратимых процессах и остается постоянной при обратимых процессах:

A diagram illustrating the second law of thermodynamics. A central box containing the inequality $\Delta S \geq 0$ has two arrows pointing outwards. The upper arrow points to a box containing $\Delta S_{\text{обр}} = 0$, representing reversible processes. The lower arrow points to a box containing $\Delta S_{\text{необр}} > 0$, representing irreversible processes.

$$\Delta S \geq 0$$
$$\Delta S_{\text{обр}} = 0$$
$$\Delta S_{\text{необр}} > 0$$

Рассмотрим пример возрастания энтропии в замкнутой системе при необратимом процессе.

Пример необратимого процесса Покажем, что в замкнутой системе в процессе теплообмена между двумя телами с разными температурами энтропия системы возрастает.



При соприкосновении 1-е тело передает 2-му на элементарном участке δQ оцесса теплоту .

Полагаем, что $T_2, T_1 = const$.тке

1-е начало т.-д. для 1-го тела:

$$-\delta Q = T_1 dS_1$$

1-е начало т.-д. для 2-го

тела:

$$\delta Q = T_2 dS_2$$

Изменение энтропии системы:

$$dS = dS_1 + dS_2 = \frac{\delta Q}{T_2} - \frac{\delta Q}{T_1} = \delta Q \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right).$$

Т.к. $T_1 > T_2$, то $dS > 0$. Процесс необратим.

Самопроизвольное протекание обратного процесса невозможно, т.к. связано с уменьшением энтропии: чтобы вернуть систему в исходное состояние, нужна работа внешних сил или механизмов, после чего в окружающих телах останутся какие – либо измерения.

3. Статистический смысл энтропии и 2-го начала термодинамики.

Одному макросостоянию системы (оно определяется набором макропараметров p, V, T) соответствует очень большое число микросостояний Ω :

$$\Omega \left\{ \begin{array}{l} \vec{r}_1, \vec{p}_1, \dots \dots \vec{r}_N, \vec{p}_N \\ \vec{r}'_1, \vec{p}'_1, \dots \dots \vec{r}'_N, \vec{p}'_N \\ \dots \dots \dots \end{array} \right.$$

Число микросостояний, которыми может быть реализовано данное макросостояние, называется статистическим весом Ω этого макросостояния.

Связь энтропии системы $S = k \ln \Omega + S_0$, где S_0 — статистический вес макросостояния:

Где k — постоянная Больцман S_0 -- константа.

Энтропия является количественной мерой хаоса в системе (в системе, состоящей из молекул – количественной мерой молекулярного беспорядка).

Рассмотрим несколько соображений.

1) Энтропия механического движения. Если движение тела или системы абсолютно упорядочено, как например движение поршня в цилиндре или камня, брошенного в воздух, и может осуществляться одним только

$$\Omega = 1, \quad S = S_{\min}.$$

Т.о. энтропия механического движения из-за его упорядоченности всегда минимальна.

2) Как выбирается начало отсчета энтропии? При $T=0$ прекращается тепловое движение, частицы занимают строго фиксированное положение, которое реализуется одним возможным способом. Следовательно, **статистический вес $\Omega = 1$, а энтропия**

$$S = k \cdot \ln \Omega = 0$$

Поэтому при $T \rightarrow 0, \quad S \rightarrow 0.$

Теорема Нернста (3-е начало термодинамики): При стремлении абсолютной температуры к нулю энтропия классической системы стремится к нулю.

3) Изменение энтропии является количественной мерой необратимости процесса. Система всегда стремится перейти в равновесное состояние и при этом энтропия достигает максимального значения.

Все самопроизвольные тепловые процессы в изолированной системе идут в сторону возрастания энтропии.



4. Тепловые машины. Коэффициент полезного действия.

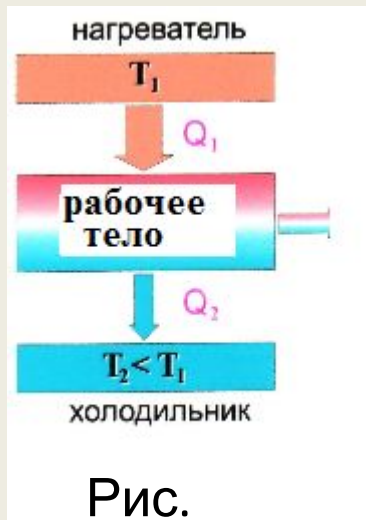


Рис.
1

Тепловая машина – циклически действующий двигатель, превращающий энергию сгорания топлива в механическую работу.

Тепловая машина состоит из трех тел – нагревателя, рабочего тела (р.т.) и холодильника (рис.1).

Пусть в ходе цикла р.т. сначала расширяется, затем сжимается до прежнего объема (рис.2).

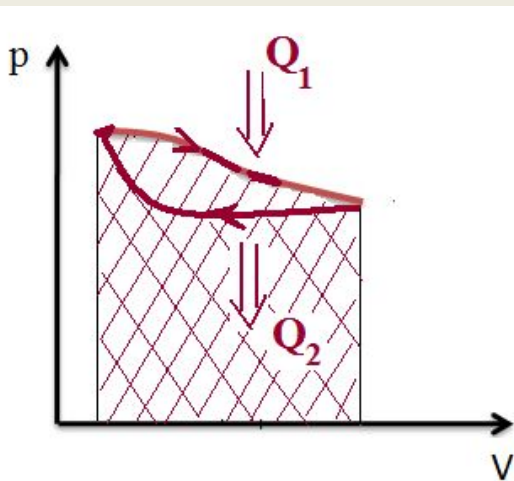
Чтобы работа за цикл была положительной, т.е. $A = A_p - A_{сж} > 0$, т.е. $A_p > A_{сж}$, необходимо,

чтобы $p_p > p_{сж}$.

Из уравнения Менделеева – Клапейрона следует, что это возможно только при

$$T_p > T_{сж}.$$

Рис.



Для выполнения последнего условия р.т. должно в ходе расширения принимать тепло (обозначим его Q_1), а в ходе сжатия отдавать тепло (Q_2) холодильнику.

Совершив цикл, р.т. возвращается в исходное состояние с первоначальной температурой, поэтому приращение его внутренней энергии $\Delta U_{11} = 0$.

С учетом последнего выражения 1-е начало термодинамики для р.т. за цикл запишется так

$$\Delta Q_{11} = Q_1 - Q_2 = A_{11} = A$$

Отсюда следует, что не вся получаемая извне энергия Q_1 превращается в полезную работу. Чтобы двигатель работал циклами, необходимо совершать работу сжатия, т.е. отдавать тепло Q_2 холодильнику. Очевидно, чем большая часть Q_1 переходит в работу расширения, тем эта машина выгоднее.

К.П.Д. тепловых
машин:

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} < 1 \quad \text{-- всегда.}$$

Следствие о невозможности создания вечного двигателя 2-го рода:
Невозможно создать периодически действующий двигатель, который все
получаемое тепло превращал бы в работу (т.е. невозможно создать
 $\eta = 1$).

5. Цикл Карно. Теорема Карно

Т.о. у любой тепловой

$$\eta < 1.$$

машины
Рассмотрим наиболее экономичную тепловую машину, у которой К.П.Д. максимальный – назовем ее идеальной.

В **идеальной тепловой машине** рабочим телом является **идеальный газ**, который совершает **обратимый** (равновесный) цикл.

Определим, какой процесс, сопровождаемый теплообменом, может быть обратимым.

Будем считать, что теплоемкости нагревателя и холодильника бесконечно велики, т.е. они могут отдавать и принимать тепло без изменения своих температур, т.е. $C_1, C_2 = \infty, \Rightarrow T_1, T_2 = const.$

Теплообмен при $T_1 \neq T_{p.t.}$ необратим. Очевидно, процесс теплообмена был бы обратим, только $T_1 = T_{p.t.}$, т.е. процесс был бы изотермическим.

$(T_1 - T_{p.t.}) \rightarrow 0$ передаче тепла всегда, но если считать, то **бесконечно малая разность температур между нагревателем и рабочим телом обеспечат бесконечно медленный теплообмен**. Такой процесс приближенно можно считать

изотермическим

факультатив

Текст в красной рамке -

факультатив

Т.о. единственным обратимым процессом, сопровождаемым теплообменом с нагревателем, является изотермический процесс, протекающий при постоянной температуре нагревателя.

Далее должен следовать обратимый процесс, в результате которого $T_{p.t.} \downarrow$ без теплообмена с внешней средой. Им может быть только обратимый

адиабатический процесс, в котором работа расширения газа

происходит за счет уменьшения его внутренней энергии.

Т.о. **обратимый цикл**, совершаемый

телом, вступающим в теплообмен с двумя тепловыми резервуарами - нагревателем и холодильником, может состоять только из **2-х изотерм**, соответствующих температурам резервуаров, и **2-х адиабат**. Это **цикл Карно** (рис.3):

1-2: изотермическое расширение

2-3: адиабатическое расширение

3-4: изотермическое сжатие

4-1: адиабатическое сжатие

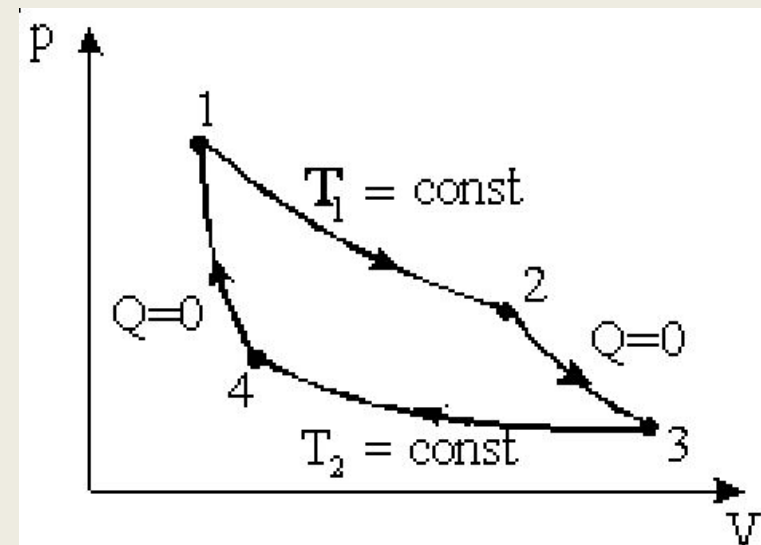


Рис.

При адиабатическом процессе энтропия остается постоянной: $S = \text{const}$. Вид цикла Карно на диаграмме состояний в координатах S, T изображен на рис. 4.

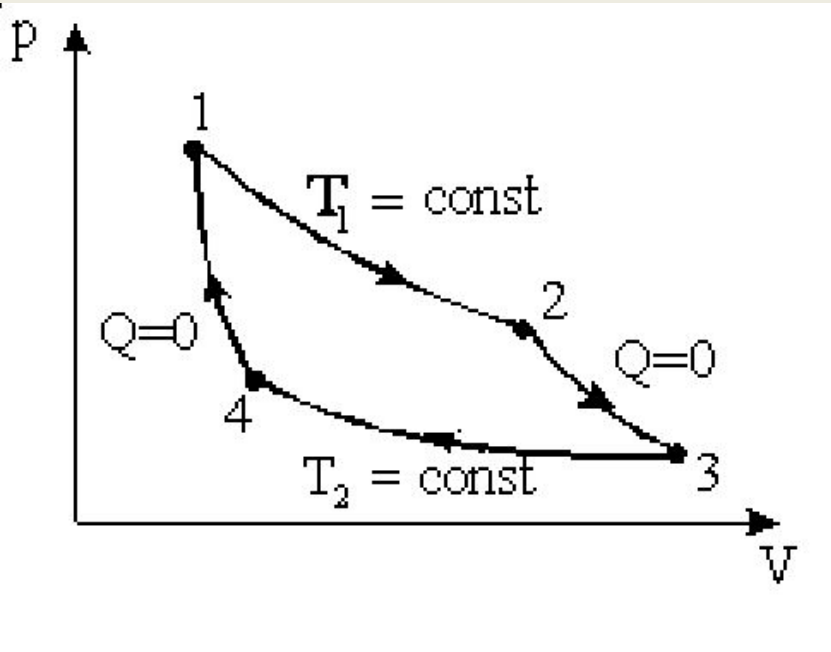


Рис.
3

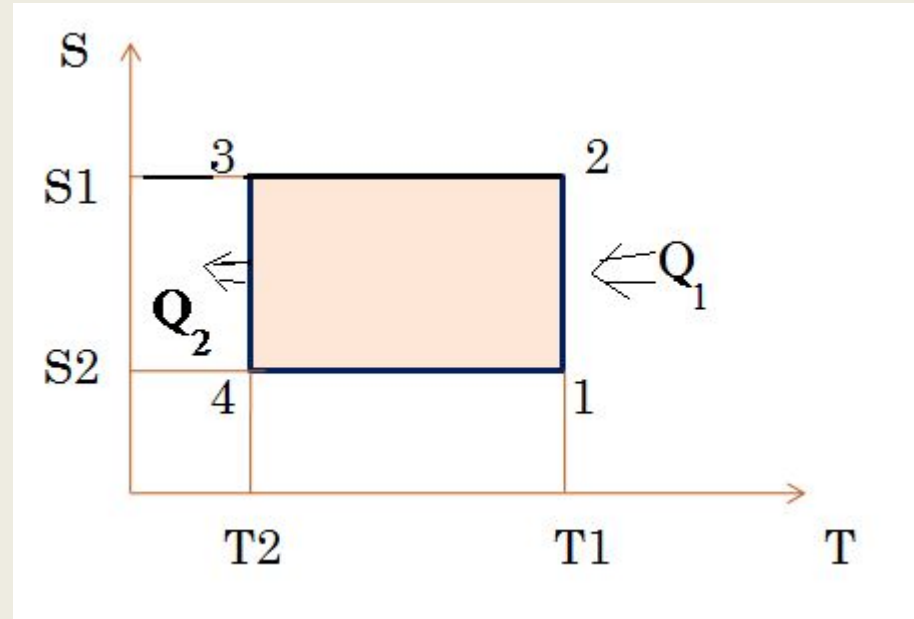


Рис.
4

Вспомним, что $Q = \int_1^2 T dS$.

$$Q_1 = T_1 \Delta S, \quad Q_2 = T_2 \Delta S,$$

Тогда
 работа за цикл $A = Q_1 - Q_2 = T_1 \Delta S - T_2 \Delta S = \Delta T \Delta S$. соответствует на диаграмме S, T (как и на диаграмме p, V) площади цикла.

теорема Карно: «КПД обратимой тепловой машины:

- 1) не зависит от природы рабочего тела и определяется только температурами нагревателя и холодильника;**
- 2) всегда больше КПД необратимой тепловой машины , работающей с теми же температурами нагревателя и холодильника.**

1)
$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}.$$

2)
$$\left(1 - \frac{Q_2}{Q_1}\right) < \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right) \Rightarrow \eta_{\text{реальн}} < \eta_{\text{идеальн}}$$